

UNIVERSITÉ DE PARIS

FACULTÉ DE PHARMACIE

Année 1931-1932

N° 5

Étude Physico-Chimique des Huiles Camphrées

THÈSE

Pour l'obtention du Diplôme de Docteur de l'Université de Paris

(PHARMACIE)

présentée et soutenue le Janvier 1932

PAR

Robert FAURE

PHARMACIEN

EX-INTERNE DES HOSPICES DE LA SEINE

JURY

MM. TASSILLY, *Président*
FABRE, *Professeur*
BEDEL, *Agrégé*

PARIS

Société Nouvelle des Etablissements

VOUZELLAUD

65, Rue de la Chapelle, 65

1932

UNIVERSITÉ DE PARIS

FACULTÉ DE PHARMACIE

Année 1931-1932

N^o 5

Étude Physico-Chimique des Huiles Camphrées

THÈSE

Pour l'obtention du Diplôme de Docteur de l'Université de Paris
(PHARMACIE)

présentée et soutenue le Janvier 1932

PAR

Robert FAURE

PHARMACIEN

EX-INTERNE DES HOSPICES DE LA SEINE

JURY

MM. TASSILLY, *Président*
FABRE, *Professeur*
BEDEL, *Agrégé*

PARIS

Société Nouvelle des Etablissements

VOUZELLAUD

65, Rue de la Chapelle, 65

1932

Personnel de la Faculté de Pharmacie

ADMINISTRATION

MM. P. GUÉRIN, *Doyen*,   I.
P. LEBEAU, *Assesseur*, O.   I.
G. DURSANT, *Secrétaire*,   I.

PROFESSEURS

MM. GUÉRIN,   I.	Botanique générale.
BÉHAL, Membre de l'Institut, G. O.   I.	Chimie organique.
PERROT, O.   I.	Histoire naturelle des Médicaments.
COUTIÈRE, O.   I.	Zoologie.
LEBEAU, O.   I.	Pharmacie chimique.
BOUGAULT,   I.	Chimie analytique.
GORIS,   I.	Pharmacie galénique.
TASSILLY,   I.	Physique.
DAMIENS,   I.	Chimie minérale.
HÉRISSEY, O.   I.	Chimie biologique.
SOMMELET,   I.	Hydrologie et Hygiène.
LUTZ,   I.	Cryptogamie et Micro- biologie.
FABRE,  I.	Toxicologie.
LAUNOY, O.   I.	Professeur sans chaire.

Professeurs honoraires : MM. A. VILLIERS,   I., DÉLEPINE, O.   I.
 I. RADAIS, O.   I. et GUERBET,   I.

CHARGÉS DE COURS

MM. MARC HONNORAT,   I.	Législation et Déontologie pharma- ceutiques.
LAUNOY, O.   I.	Pharmacodynamie.
DELABY,   I.	Minéralogie.
BACH,  I.	Microbiologie.

AGRÉGÉS EN EXERCICE

MM. DELABY,   I.	MM. MASCRÉ,  I.	MM. BEDEL,  I.
PICON,  I.	FLEURY,  I.	RÉGNIER,  I.
	BACH,  I.	

CHEFS DES TRAVAUX PRATIQUES

MM. BEDEL,  I., agrégé, chargé des T. P. de 1 ^{re} année.	Chimie générale.
FLEURY,  I. et RÉGNIER,  I., agrégés, chargés des travaux de	Chimie analytique.
SOUÈGES,  I.	Micrographie.
LEROUX,  I.	Physique.
DEVAL,  I.	Microbiologie.
DELABY,   I., PICON,  I. et MASCRÉ,  I. : <i>agrégés, chargés des Travaux généraux de 4^e année.</i>	

Bibliothécaire en Chef ; M. BEAULIEUX,  I.



A MON MAITRE
MONSIEUR E. TASSILLY

Professeur de Physique à la Faculté de Pharmacie de Paris.
Chevalier de la Légion d'Honneur.

*En témoignage de notre respectueux attachement et de
notre profonde reconnaissance.*

A MONSIEUR LE PROFESSEUR FABRE

A MONSIEUR LE PROFESSEUR AGRÉGÉ BEDEL.

En témoignage de respectueuse gratitude.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552605_0055

A MA GRAND'MÈRE,
A MON PÈRE ET A MA MÈRE.

*Qui ont toujours été pour moi des modèles de dévouement
et de travail. Qu'ils trouvent ici l'hommage de ma reconnaissance
et de tout mon amour filial.*

A MES MAÎTRES DE LA FACULTÉ DE PARIS

A MES COLLÈGUES D'INTERNAT.

MEIS ET AMICIS.

AVANT PROPOS

Les huiles camphrées ont été l'objet de nombreux travaux. On a proposé de multiples procédés de dosage du camphre : pesée après évaporation par la chaleur, mesure de la densité, examen polarimétrique, entraînement à température convenable par un courant de gaz inerte.

Il faudrait un volume entier pour simplement résumer les publications faites jusqu'ici sur ce sujet. Nous n'avons pas la prétention de revenir sur les recherches antérieures qui ont été effectuées par des praticiens plus qualifiés que nous. C'est pourquoi nous avons laissé de côté dans cet ouvrage tout ce qui se rapporte à l'emploi du polarimètre, qui a été surabondamment et parfaitement étudié par de nombreux auteurs : en particulier par MM. François et Luce [5], puis MM. Normand Léonard et Metcalfe Smith [13].

Quelles sont donc les raisons de ce travail? Nous avons voulu étudier l'action du camphre sur certaines constantes physiques spéciales des huiles, afin de déduire des variations observées, sinon une nouvelle méthode de dosage plus simple et aussi précise que celles indiquées précédemment, du moins des indications permettant un contrôle des huiles camphrées du Codex.

Nos essais ont porté plus particulièrement sur l'huile de camomille et l'huile camphrée, quelque peu délaissées

par les divers expérimentateurs qui nous ont précédé malgré l'importance que leur confère une inscription au Codex.

Nous sommes heureux de pouvoir exprimer ici à M. le Professeur Tassilly, Professeur de Physique à la Faculté de Paris, qui nous a accepté dans son laboratoire, inspiré le sujet de cette thèse et fait le grand honneur de la présider, toute l'expression de notre profonde reconnaissance.

Nous ne saurions trop le remercier des conseils éclairés et nombreux qu'il nous a prodigués pendant ces deux années, avec la plus cordiale bienveillance.

Nous remercions également MM. les Professeurs Fabre et Bedel de l'honneur qu'il nous font en acceptant de faire partie du Jury de cette thèse.

Nous tenons à adresser nos très vifs remerciements à M. Gesteau, Assistant de Physique à la Faculté de Pharmacie, à la compétence de qui nous avons si souvent fait appel.

INTRODUCTION ET PLAN

Ce travail a pour but :

1^o De déterminer certaines constantes physiques des huiles du Codex;

2^o D'essayer de trouver les variations que la dissolution de camphre peut apporter, d'en examiner l'importance selon la concentration; d'en déduire, le cas échéant, soit un nouveau procédé de dosage, soit un moyen de déceler qualitativement une concentration anormale ou une falsification.

Pour aboutir à ce résultat nous avons divisé notre travail en deux parties distinctes :

La première traite exclusivement de la recherche comparative des constantes physiques des huiles d'olive et d'olive camphrée, d'une part; des huiles d'œillette, de camomille et de camomille camphrée, d'autre part.

La seconde sera constituée par la recherche comparative des constantes physiques d'huiles camphrées à des teneurs voisines de la teneur normale (10 gr. pour 90 gr.), et simultanément des constantes physiques d'huiles camphrées préparées avec du camphre artificiel.

Nous nous sommes procuré divers échantillons commerciaux, et nous avons préparé nous-même de l'huile de

camomille, de l'huile de camomille camphrée et des huiles d'olive camphrées afin de contrôler nos résultats et nous assurer de leur fidélité.

L'influence de la température a été notée également toutes les fois qu'elle semblait devoir apporter des changements sensibles.

En 1925, la quatrième Sous-Commission du Codex (Huiles), composée de MM. Dumesnil (Président), André, Cordier, Lesure, Richard (rapporteur) [2], a proposé de remplacer l'huile d'œillette par l'huile d'arachide dans les huiles médicinales, pour les raisons suivantes : « L'huile d'arachide est devenue d'usage courant : sa diffusion est due à son prix de revient relativement bas. Comme il s'agit d'une production des colonies françaises, il n'y a aucune raison pour ne pas en propager l'emploi, surtout au moment où l'huile d'œillette a presque cessé d'être une production nationale. Aussi proposons-nous de l'inscrire à la Pharmacopée et de l'utiliser pour préparer les huiles médicamenteuses les plus consommées : l'huile de camomille simple et camphrée, etc... »

Elle recommande aussi d'employer l'huile d'arachide à la place de l'huile d'olive. Elle ajoute : « Nous estimons cependant qu'il n'y a pas lieu de rayer l'huile d'œillette, celle-ci pouvant avoir des partisans principalement dans les régions froides, à cause de la propriété qu'elle possède de se figer à une température relativement très basse ».

Pour l'huile de camomille, la Sous-Commission du Codex conseille de modifier la préparation actuelle et d'employer le mode de préparation suivant :

ESSENCE DE CAMOMILLE 1 gr.

HUILE D'ARACHIDE 99 gr.

Mêlez.

Déjà Lhermite [12] avait proposé de remplacer, comme véhicule préférable, les huiles d'olive et d'amande par l'acide oléique et de nommer les produits oléés; et J. Lefort [10] a proposé de préparer les huiles médicinales par simple dissolution au B.M. des extraits sulfocarboniques des plantes ou fleurs sèches. Il a ainsi préparé les huiles de belladone, jusquiame, ciguë, aconit, *camomille*.

Il ne nous appartient pas de prendre parti pour ou contre ces diverses suggestions : aussi n'avons-nous pas pu tenir compte de ces propositions, qui ne sont pas encore admises officiellement.

Nous avons pratiqué nos essais sur l'huile de camomille préparée conformément au Codex 1908, c'est-à-dire :

FLEURS SÈCHES DE CAMOMILLE

ROMAINE..... 100 gr.

HUILE D'ARACHIDE 1.000 gr.

Faites digérer pendant trois heures au B.M. couvert en agitant de temps en temps. Passez avec expression. Filtrez.

Voici les constantes physiques sur lesquelles nous avons plus spécialement porté notre attention :

1^o Densité;

2^o Viscosité;

3^o Tension superficielle ou capillarité;

4^o Indice de réfraction;

5^o Température critique de dissolution.

PREMIÈRE PARTIE

I

DENSITÉ

Pour prendre la densité d'une huile, on choisit dans la pratique la température de 15° centésimaux. C'est du moins la température normale que la France, l'Allemagne, l'Autriche, l'Espagne, l'Italie, ont adoptée.

L'Amérique, l'Angleterre, ont choisi celle de 60° Fahrenheit, ce qui correspond à 15°,5 C.

Si l'on veut rechercher la densité d'une huile, en opérant à une température différente, on est obligé de faire une correction par suite de la dilatation : positive, lorsque la température est supérieure à 15°, négative lorsqu'elle est inférieure. On additionne dans le premier cas, on retranche dans le second cas, le produit de la dilatation moyenne par la différence entre la température ambiante et 15° C.

Cette moyenne de dilatation varie suivant les huiles; le tableau de M. P. Girard [6] indique les corrections à faire subir à la densité de chaque huile, pour une différence de 10° C. Nous avons pensé qu'en prenant la densité de nos huiles à 0°, sans faire les calculs de contraction, nous obtiendrions avec plus de précision les résultats cherchés.

Pour cela nous avons employé la méthode du flacon densimétrique de Regnault, et les pesées ont été faites avec une balance de précision donnant le dixième de milligramme au viseur.

Nous avons trouvé les chiffres que voici :

D'une part :

HUILE D'OLIVE $D_0 = 0,925$

HUILE D'OLIVE CAMPHRÉE... $D_0 = 0,932$

D'autre part :

HUILE D'ÉILLETTE $D_0 = 0,933$

HUILE DE CAMOMILLE $D_0 = 0,934$

HUILE DE CAMOMILLE

CAMPHRÉE $D_0 = 0,939$

A la température de 15° la densité des huiles d'olive pures est comprise entre 0,915 et 0,917. Elle est de 0,9164 pour Cloez, 0,917 pour Lefèvre, 0,9176 pour Schubler, 0,915 pour Regnault (Chercheffsky [1]). Pour Thompson et Ballantyne [18] la densité de l'huile pure varie à 15° de 0,9148 à 0,9168. D'après ces auteurs, la quantité d'acides gras libres serait la cause de ces variations.

Effectuons les calculs de correction proposés par M. P. Girard; nous avons :

$$0,000629 \times 15 = 0,009435.$$

$$0,925 - 0,009435 = 0,9155$$

0,000629 représente l'indice de dilatation de l'huile d'olive; 0,9155 représenterait le poids spécifique de notre huile d'olive à 15°, ce qui correspond bien aux résultats des expérimentateurs ci-dessus.

Notre échantillon d'huile pure provenait de la Maison Rhône-Poulenc. On pourrait considérer qu'entre les diffé-

rentes huiles d'olive pures la densité ne varie que de deux millièmes : 0,915-0,917. Le chiffre de 0,9147, trouvé par Thompson et Ballantyne (19), ne dépasse pas cette limite puisque ceux-ci effectuent leurs mesures à la température de 15°5 selon l'usage de leur pays. On peut pourtant admettre que pour un demi degré supplémentaire le poids spécifique de l'huile d'olive augmente de plus de 0,0003, l'indice de M. P. Girard [6] étant de 0,000629 par degré.

Or, le poids spécifique de l'huile d'olive camphrée est égal à 0,932 à 0°. Il sort nettement des limites de celui de l'huile d'olive. Le camphre en dissolution augmente donc légèrement la densité.

Quant à l'huile d'œillette, sa densité à 15° est de 0,926 pour Cloez, de 0,925 pour Lefèbre, de 0,9243 pour Schuller, de 0,929 pour Regnault, de 0,9245 pour Stillwell (Chercheffsky [1]), de 0,925 pour Halphen [8].

Si nous voulons faire les calculs de correction, nous avons :

$$0,000695 \times 15 = 0,010425$$

$$0,933 - 0,010425 = 0,9225$$

0,000695 représente l'indice de dilatation de l'huile d'œillette; 0,9225 représenterait la densité de l'huile d'œillette à 15°, chiffre inférieur de 0,002 à ceux fournis par les auteurs.

Nous avons recommencé les mêmes mesures sur une huile d'œillette de la maison Adrian, qui nous a donné 0,003 d'écart.

D'après Lewkowitsch [11], cette méthode n'est pas scientifiquement correcte en ce qu'elle suppose le coefficient de dilatation invariable entre les limites de température considérées mais les valeurs obtenues sont suffisantes pour la pratique.

L'huile de Camomille a une densité sensiblement égale à celle de l'huile d'œillette. Mais le poids spécifique de l'huile de camomille camphrée dépasse encore les limites de celui de l'huile d'œillette.

De toutes façons, seule la troisième décimale est affectée par l'addition du camphre. Nous pouvons donc conclure que la détermination du poids spécifique, même à 0°, ne peut constituer à elle seule un moyen d'identification.

VISCOSITÉ

Le coefficient de viscosité est, par définition la force, tangentielle par unité de surface, prise sur l'un quelconque de deux plans parallèles placés à l'unité de distance, séparés par le fluide visqueux, l'un de ces plans étant fixe pendant que l'autre se déplace avec l'unité de vitesse.

Plus simplement, la *viscosité* d'un liquide mesure le degré de résistance qu'il éprouve pour s'écouler par un tube capillaire : les viscosités sont par définition inversement proportionnelles aux vitesses d'écoulement à travers un même tube capillaire donné. La fluidité d'un liquide est directement proportionnelle à sa vitesse d'écoulement à travers un tube capillaire donné : la fluidité est donc l'inverse de la viscosité.

Supposons que l'on fasse écouler un volume v de liquide à travers un tube capillaire de rayon r et de longueur l ; soit t la durée d'écoulement sous une pression p : on a la relation suivante (formule de Poiseuille) :

$$\left(\frac{\pi R^4}{8L} \right) p \frac{t}{v} = \Lambda (1)$$

La constante Λ , dépendant du liquide, est par définition la *viscosité absolue* de ce liquide à t^0 .

La viscosité a d'un liquide à t^0 est par définition le rapport des viscosités absolues A et A_0 de ce liquide à t^0 et de l'eau à 0^0 .

$$a = \frac{A}{A_0}$$

En opérant sur un même volume et à travers un même tube capillaire on a, d'après la formule (1) :

$$a = \frac{l}{l_0}.$$

De sorte que la viscosité spécifique d'un liquide peut être définie comme le rapport du temps d'écoulement, à travers un tube capillaire, d'un volume donné de ce liquide et d'un même volume d'eau à 0^0 . Entre les viscosités absolues (C. G. S.) et spécifique d'un même liquide on a la relation :

$$a = \frac{A}{0,018}$$

L'expérience montre en effet que la viscosité absolue de l'eau à 0^0 est 0,018 tandis que sa viscosité relative est par définition égale à l'unité.

Il existe de très nombreux viscosimètres, parmi lesquels nous citerons ceux de : Ostwald, Schubler, Sayboldt, Engler, Redwood, Killings, Baume, Chercheffsky.

Pour déterminer la fluidité d'un liquide on emploie l'ixomètre de Barbey, à l'aide duquel on mesure le volume de liquide écoulé sous pression constante en un temps donné.

Pour nos expériences nous avons utilisé l'appareil d'Engler [4], universellement adopté pour les mesures de viscosité des matières grasses et des huiles de pétrole et dont le fonctionnement est très simple. Les viscosités Engler sont calculées par rapport à l'eau à 20^0 .

Diverses formules ont été données pour passer de la viscosité Engler à la viscosité spécifique. Nous nous bornerons dans nos expériences à déterminer le degré Engler, en opérant à quatre températures différentes : 20°, 25°, 40° et 50°.

VISCOSIMÈTRE D'ENGLER

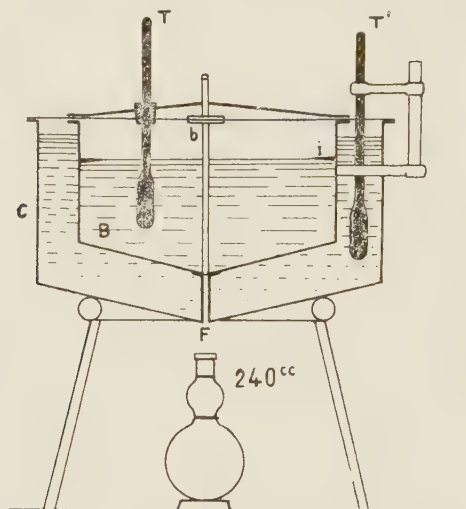
L'appareil d'Engler se compose essentiellement de deux récipients concentriques en laiton : le récipient intérieur contiendra l'huile, le récipient extérieur servira de B.M.; une couronne à gaz placée en-dessous permet de régler la température.

Les dimensions du tube d'écoulement qui traverse les deux récipients ont été déterminées arbitrairement et une fois pour toutes, par Engler. Ce tube est légèrement conique, son orifice supérieur ayant 2 mm.,9 de diamètre, l'inférieur 2 mm.,8. Il peut être bouché à volonté par une cheville en bois dur, qui traverse le couvercle des récipients. La température de ceux-ci est donnée par deux thermomètres.

Pour connaître la viscosité spécifique d'une huile par exemple, on fermera l'orifice d'écoulement à l'aide de la cheville et on introduira 240 cc. de cette huile dans le récipient intérieur. On fermera le couvercle et l'on chauffera à l'aide de la couronne à gaz, où l'on refroidira à l'aide d'un peu de glace le bain-marie, jusqu'à ce qu'on obtienne la température voulue et qu'il y ait concordance entre les deux thermomètres : c'est-à-dire entre les températures du liquide et du bain-marie.

On soulèvera alors la cheville et, à l'aide d'un chronomètre sensible au cinquième de seconde, on mesurera exactement la durée de l'expérience. On recueillera seulement 200 cc.

On divisera ensuite simplement le nombre de secondes obtenues par le nombre de secondes nécessaires pour effectuer le même essai avec de l'eau distillée à 20°.



Viscosimètre ENGLER

- T T') thermomètres
- F) orifice d'écoulement
- i) repères
- B) récipient intérieur
- C) récipient extérieur
- b) pointeau

Avec l'appareil d'Engler, la « viscosité spécifique » est donc le rapport entre la durée d'écoulement à une température donnée d'un volume donné de cette huile, à la durée d'écoulement d'un égal volume d'eau à 20°, prise pour unité.

Dans ces conditions nous avons d'abord calculé la viscosité de l'eau distillée à la température de 20° : nous l'avons trouvée égale à 55 secondes. Ensuite, la température exerçant une influence considérable, nous avons déterminé la viscosité spécifique de nos huiles aux températures de : 20°, 25°, 40°, 50°.

DÉTERMINATIONS A LA TEMPÉRATURE DE 20°.

D'une part :

HUILE D'OLIVE.

Durée d'écoulement : 9 minutes 27 secondes, soit 567 secondes,

$$\text{d'où } V_{(20^{\circ})} = \frac{567}{55} = 10,30$$

HUILE D'OLIVE CAMPHRÉE à 10 gr. pour 90 (Codex).

Durée d'écoulement : 8 minutes 34 secondes, soit 514 secondes,

$$\text{d'où } V_{(20^{\circ})} = \frac{514}{55} = 9,34$$

D'autre part.

HUILE D'OEILLETTE.

Durée d'écoulement : 8 minutes 36 secondes, soit 516 secondes,

$$\text{d'où } V_{(20^{\circ})} = \frac{516}{55} = 9,38$$

HUILE DE CAMOMILLE (Codex).

Durée d'écoulement : 7 minutes 56 secondes, soit 476 secondes,

$$\text{d'où } V_{(20^{\circ})} = \frac{476}{55} = 8,65$$

HUILE DE CAMOMILLE CAMPHRÉE (Codex).

Durée d'écoulement : 7 minutes 9 secondes, soit 429 secondes,

$$\text{d'où } V_{(20^{\circ})} = \frac{429}{55} = 8,80$$

DÉTERMINATIONS FAITES A LA TEMPÉRATURE DE 25°.

D'une part :

HUILE D'OLIVE.

Durée d'écoulement : 7 minutes 34 secondes 4 cinquièmes,
soit 454,8 secondes,

$$\text{d'où } V_{(25^{\circ})} = \frac{454,8}{55} = 8,27$$

HUILE D'OLIVE CAMPHRÉE (Codex).

Durée d'écoulement : 6 minutes 43 secondes, soit 403
secondes,

$$\text{d'où } V_{(25^{\circ})} = \frac{403}{55} = 7,32$$

D'autre part :

HUILE D'ÆILLETTE.

Durée d'écoulement : 6 minutes 1 seconde 1 cinquième,
soit 301,2 secondes,

$$\text{d'où } V_{(25^{\circ})} = \frac{301,2}{55} = 5,47$$

HUILE DE CAMOMILLE (Codex).

Durée d'écoulement : 5 minutes 36 secondes 1 cinquième,
soit 336,2 secondes.

$$\text{d'où } V_{(25^{\circ})} = \frac{336,2}{55} = 6,11$$

HUILE DE CAMOMILLE CAMPHRÉE (Codex).

Durée d'écoulement : 5 minutes 21 secondes 2 cinquièmes,
soit 321,4 secondes,

$$\text{d'où } V_{(25^{\circ})} = \frac{321,4}{55} = 5,85$$

DÉTERMINATIONS FAITES A LA TEMPÉRATURE DE 40°.

D'une part :

HUILE D'OLIVE.

Durée d'écoulement : 4 minutes 44 secondes, soit
284 secondes,

$$\text{d'où } V_{(40^{\circ})} = \frac{284}{55} = 5,16$$

HUILE D'OLIVE CAMPHRÉE (Codex).

Durée d'écoulement : 4 minutes 12 secondes, soit 252 secondes,

$$\text{d'où } V_{(40^{\circ})} = \frac{252}{55} = 4,58$$

D'autre part :

HUILE D'ÆILLETTE.

Durée d'écoulement : 3 minutes 48 secondes, soit 228 secondes,

$$\text{d'où } V_{(40^{\circ})} = \frac{228}{55} = 4,14$$

HUILE DE CAMOMILLE (Codex).

Durée d'écoulement : 3 minutes 37 secondes, soit 217 secondes,

$$\text{d'où } V_{(40^{\circ})} = \frac{217}{55} = 3,94$$

HUILE DE CAMOMILLE CAMPHRÉE (Codex).

Durée d'écoulement : 3 minutes 21 secondes, soit 201 secondes,

$$\text{d'où } V_{(40^{\circ})} = \frac{201}{55} = 3,65$$

DÉTERMINATIONS FAITES A 50°.

D'une part :

HUILE D'OLIVE.

Durée d'écoulement : 3 minutes 27 secondes 4 cinquièmes, soit 207,8 secondes,

$$\text{d'où } V_{(50^{\circ})} = \frac{207,8}{55} = 3,79$$

HUILE D'OLIVE CAMPHRÉE (Codex).

Durée d'écoulement : 2 minutes 56 secondes, soit 176 secondes.

$$\text{d'où } V_{(50^{\circ})} = \frac{176}{55} = 3,20$$

D'autre part :

HUILE D'ŒILLETTE.

Durée d'écoulement : 2 minutes 44 secondes, soit 164 secondes.

$$\text{d'où } V_{(50^{\circ})} = \frac{164}{55} = 2,98$$

HUILE DE CAMOMILLE (Codex).

Durée d'écoulement : 2 minutes 42 secondes, soit 162 secondes,

$$\text{d'où } V_{(50^{\circ})} = \frac{162}{55} = 2,94$$

HUILE DE CAMOMILLE CAMPHRÉE (Codex).

Durée d'écoulement : 2 minutes 27 secondes, soit 147 secondes.

$$\text{d'où } V_{(50^{\circ})} = \frac{147}{55} = 2,67$$

OBSERVATIONS. — On remarque facilement que :

A 20° :

1° La dissolution du camphre diminue de façon notable la « viscosité spécifique » des huiles, alors qu'elle en augmentait au contraire la densité.

L'abaissement pour l'huile d'olive camphrée du Codex était de :

$$10,30 - 9,34 = 0,96$$

2° Entre l'huile d'œillette et l'huile de camomille camphrée la différence est plus sensible :

$$9,38 - 7,80 = 1,58$$

3° La macération des camomilles diminue légèrement la « viscosité spécifique » de l'huile d'œillette :

$$9,38 - 8,65 = 0,73$$

A 25°, à 40° et à 50° :

Les variations sont du même ordre, avec moins d'amplitude.

Nous pouvons noter en passant la grande influence de la température sur la viscosité.

De 20° à 50° :

L'huile d'olive passe de 10,30 à 3,79

L'huile d'olive camphrée passe de 9,34 à 3,20;

L'huile d'œillette passe de 9,38 à 2,98;

L'huile de camomille passe de 8,65 à 2,94;

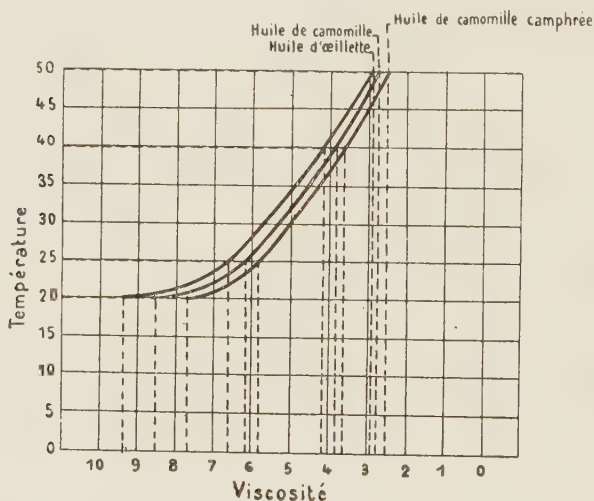
L'huile de camomille camphrée passe de 7,80 à 2,67.

Pour plus de clarté, nous avons adressé la courbe représentative des viscosités spécifiques de l'huile d'œillette, de l'huile de camomille et de l'huile de camomille camphrée, en fonction de la température.

Quant aux courbes représentatives de la viscosité des huiles d'olives camphrées, nous reviendrons sur ce sujet dans la deuxième partie de ce travail, où nous en avons fait une étude plus approfondie.

Nous voyons que les courbes de viscosités des huiles d'œillette et de camomille camphrée sont sensiblement parallèles et très proches les unes des autres : à un tel point que celle de l'huile de camomille et celle de l'huile d'œil-

lette se confondent à 50°. Il n'y a pas en outre, entre l'huile de camomille et l'huile de camomille camphrée une différence beaucoup plus grande qu'entre l'huile de camomille et l'huile d'œillette.



Comme nos résultats concordent à peu près avec ceux publiés par Engler [4] en ce qui concerne l'huile d'olive et l'huile d'œillette, il n'était pas nécessaire de multiplier les essais sur d'autres échantillons d'huiles simples, les huiles sur lesquelles nous effectuions nos mesures remplissant les meilleures conditions pour étudier l'influence du camphre et des camomilles sur la viscosité.

D'ores et déjà, il paraît extrêmement difficile de reconnaître l'une des huiles médicinales uniquement par la mesure de cette constante : les indications données ne sont pas suffisantes pour constituer une caractéristique certaine de chaque huile.

III

TENSION SUPERFICIELLE OU CAPILLARITÉ

On appelle généralement capillarité d'une huile son pouvoir ascensionnel dans les tubes capillaires.

La force ascensionnelle naît de la tension superficielle des liquides.

Si l'on compare la surface des liquides à une très mince membrane élastique et contractile comme une lame de caoutchouc et si l'on fait à l'aide d'un canif une boutonnière d'un millimètre, il faudra, pour rapprocher les deux lèvres formées, leur appliquer une certaine force qui mesurera le degré de tension de la lame (Duclaux).

La tension superficielle peut donc être considérée comme la force de réunion du liquide.

La capillarité permet dans certains cas, non seulement de déterminer la nature des liquides, mais de déceler en eux la présence de certaines matières spéciales. C'est ainsi que l'on se fonde sur la constante capillaire pour rechercher les sels biliaires dans l'urine.

On s'est demandé à quelle cause l'on pouvait attribuer la production du mouvement giratoire très curieux qui se manifeste lorsqu'on projette des particules de camphre

sur l'eau distillée. Ce phénomène n'est certainement pas indépendant de la tension superficielle. Il est vrai qu'il disparaît dès que l'on ajoute la moindre parcelle de corps gras, et que sa manifestation devient impossible à reproduire sur les huiles.

Néanmoins nous pouvions nous attendre à ce que l'huile camphrée ait une capillarité spécifique très éloignée de celle de l'huile d'olive.

Il n'y a pas de raison pour que l'essence de camomille et le camphre ne fassent pas varier la capillarité des huiles aussi bien que les sels biliaires.

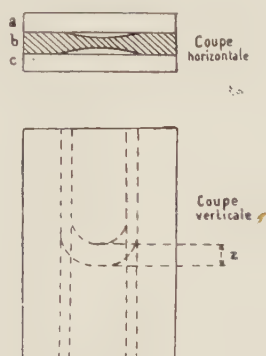
On a essayé de déterminer la capillarité des huiles en plongeant dans ces dernières des tubes capillaires portant une graduation en millimètres, le zéro coïncidant avec le niveau de l'huile dont la hauteur d'ascension était obtenue par simple lecture, et les résultats interprétés par une formule spéciale.

Un autre dispositif prescrit par les Compagnies de chemins de fer permet de mesurer la vitesse d'ascension d'une huile par une mèche plongée dans cette huile à sa partie inférieure. On obtient ainsi une indication utile par comparaison, mais qui ne saurait être considérée comme une mesure.

En ce qui concerne l'influence de la température, la capillarité varie en sens inverse de la viscosité: par conséquent elle est d'autant plus grande que la température est plus élevée.

Mais comme nous avons déterminé la constante capillaire de toutes nos huiles à la même température, nous avons donc pensé qu'elle nous donnerait peut-être des résultats du même ordre avec des différences plus accentuées.

Pour la déterminer d'une façon plus précise, nous avons choisi l'appareil imaginé par MM. Tassilly et Chamberland [17].



Capillarimètre
de Tassilly et Chamberland

« Cet appareil se compose essentiellement d'une lentille cylindrique biconcave b sur les bords plans de laquelle on peut appliquer, au moyen de deux pinces à ressort, deux lames à faces parallèles a et c .

« Le système étant plongé dans un liquide, on aspire celui-ci au moyen d'un dispositif convenable et, l'équilibre étant établi, on observe dans le tube deux ménisques dont on mesure la différence de niveau. Pour cela le système est fixé à un chariot mobile pouvant se déplacer à l'aide d'une vis micrométrique le long d'une règle divisée.

« On vise les ménisques à l'aide d'un microscope à court foyer, muni d'un réticule placé à poste fixe.

La différence des deux lectures donne la dénivellation.

Le tambour divisé de la vis permet de lire le centième de millimètre.

La formule de l'appareil, donnée par MM. Tassilly et Chamberland [17], est :

$$A = C \pi z$$

où A représente la constante capillaire, π le poids spécifique du liquide, z la dénivellation en millimètres.

Voici les dénivellations que nous avons observées.

D'une part :

HUILE D'OLIVE	$z = 16,20$
HUILE D'OLIVE CAMPHRÉE...	$z = 15,80$

D'autre part :

HUILE D'ŒILLETTE	$z = 16,48$
HUILE DE CAMOMILLE	$z = 16,44$
HUILE DE CAMOMILLE CAM- PHRÉE	$z = 16,05$

Si l'on multiplie ces chiffres par le poids spécifique à 15°, température à laquelle nous avons opéré, on obtient les résultats suivants :

D'une part :

HUILE D'OLIVE	$A = 3,116$
HUILE CAMPHRÉE	$A = 3,049$

D'autre part :

HUILE D'ŒILLETTE	$A = 3,197$
HUILE DE CAMOMILLE	$A = 3,196$
HUILE DE CAMOMILLE CAM- PHRÉE	$A = 3,170$

OBSERVATIONS. — Cette constante, sur laquelle nous avons pourtant fondé beaucoup d'espoir, car nous pensions que le camphre devait modifier considérablement la tension superficielle des liquides, ne nous a pas donné

de très heureux résultats. Encore une fois nos chiffres sont trop voisins les uns des autres, surtout si l'on considère la sensibilité de l'appareil.

Il est à constater que la capillarité est proportionnelle à la viscosité. Les résultats sont analogues pour les deux constantes, avec moins de valeur encore pour la constante capillaire.

IV

INDICE DE RÉFRACTION

On sait depuis longtemps qu'une onde lumineuse, passant d'un milieu dans un autre, obliquement à la surface de séparation de ces deux milieux, subit une déviation dont l'amplitude est fonction des milieux réfringents et de la nature de l'onde.

C'est pourquoi il est nécessaire, pour que la déviation soit caractéristique du milieu réfringent, d'observer un rayon de lumière monochromatique. Une lumière composée donnerait une dispersion en même temps qu'une réfraction. Le rapport du sinus de l'angle d'incidence et du sinus de l'angle de réfraction est constant : on l'appelle indice de réfraction.

Nous avons pensé à utiliser cette constante. Dans le cas présent, le milieu incident sera l'air, le milieu réfringent nos huiles.

Parmi les appareils recommandés pour déterminer le pouvoir réfringent des liquides, nous avons accordé la préférence au Réfractomètre Universel de Ch. Féry.

Cet appareil est trop connu pour en entreprendre une description détaillée ici.

Nos mesures ont toutes été faites à la température de 20° qui était à ce moment la température ambiante, et en lumière monochromatique jaune du sodium.

Voici les résultats obtenus :

1° D'une part :

HUILE D'OLIVE..... $n_D = 1,4706$

HUILE D'OLIVE CAMPHRÉE. $n_D = 1,4688$

2° D'autre part :

HUILE D'ŒILLETTE..... $n_D = 1,4770$

HUILE DE CAMOMILLE $n_D = 1,4751$

HUILE DE CAMOMILLE CAM-
PHRÉE $n_D = 1,4742$

OBSERVATIONS. — D'après Lewkowitsch [11], l'indice de réfraction de l'huile d'olive est en moyenne de 1,4698 à 15°. La présence d'acides gras, dit-il, paraît affecter nettement le pouvoir réfringent. C'est ainsi qu'un échantillon d'huile d'olive de Californie, contenant 44,4 % d'acides gras par litre, avait comme indice de réfraction 1,4672, tandis que l'indice correspondant pour un grand nombre d'échantillons moins acides était : 1,4711.

Chercheffsky [1] donne pour l'indice de réfraction des huiles d'olives le tableau suivant :

HUILE D'OLIVE DE TUNISIE A 15° 1,47215

HUILE D'OLIVE DE KABYLIE A 15° 1,47015

HUILE D'OLIVE A MANGER A 15° . 1,47130

HUILE D'OLIVÉ FINE..... 1,47070

Lewkowitsch [10] donne le chiffre de 1,4688 à 1,47278 comme représentant l'indice de réfraction de l'huile d'olive à 20°.

Or le pouvoir réfringent des huiles varie en raison inverse de la température, et la correction doit être de 0,000365 par degré centésimal, d'après la 4^e Sous-Commission du Codex [2].

Nous avons obtenu 1,4706 à 20° C., ce qui nous ferait 1,46877 à 15°, avec un échantillon de la maison Rhône-Poulenc.

Les autres échantillons commerciaux ne nous ont pas fourni de lectures plus concluantes.

Une huile d'olive pure de la maison Darrasse nous donnait 1,4715 à 20°.

Une huile camphrée Codex de la maison Adrian nous a donné 1,4723 : l'huile d'olive Adrian avait un indice de réfraction égal à 1,4739.

En ce qui concerne l'huile d'œillette, les résultats ne sont guère plus probants.

D'après Chercheffsky [1] l'indice de réfraction de l'huile d'œillette serait compris entre 1,4773 à 1,4783 à 15°.

Lewkowitch le trouve égal à 1,4586 à 60°, ce qui fait 1,47501 à 15°

Notre échantillon Rhône-Poulenc nous a donné 1,4770 à 20°, ce qui fait 1,4751 à 15° après correction.

Les lectures faites sur les autres huiles d'œillette examinées nous ont fourni des résultats du même ordre. A la température de 20° nous avons trouvé $n_D = 1,4765$ et 1,4753 pour les échantillons d'huile d'œillette Darrasse et Adrian, et pour une huile de camomille Adrian $n_D = 1,4725$.

Les différences apportées par le camphre en dissolution paraissent trop faibles pour que nous puissions en tirer des conclusions pratiques. Il provoque tout de même une légère diminution du pouvoir réfringent des huiles, ainsi d'ailleurs que la macération des fleurs de camomille.

TEMPÉRATURE CRITIQUE DE DISSOLUTION

Nous avons essayé de déterminer la température critique de dissolution des huiles à examiner, suivant la méthode publiée par Crismer [3], et en adoptant la technique indiquée par Sigalas dans son traité de Physique pharmaceutique (p. 245-247), 2^e édition.

« Soit un système de deux liquides A et B imparfaitement miscibles à la température ordinaire (eau-éther, eau-chloroforme, huile-alcool, etc.) : l'expérience prouve qu'il existe pour un tel système une certaine température au-dessous de laquelle on observe deux couches séparées, et au delà de laquelle les deux liquides sont parfaitement miscibles comme le sont l'eau et l'alcool à la température ordinaire, et donnent un liquide homogène.

« Prenons comme véhicule le liquide B et essayons dans les mêmes conditions des substances différentes A, A', A''. On obtient des températures θ , θ' , θ'' , caractéristiques de chaque substance. »

Cette donnée a été appliquée par Crismer à l'essai analytique des huiles, des corps gras et de certaines essences.

Introduisons dans un petit tube en verre une matière grasse et de l'alcool : on distingue nettement à la tempé-

ture ordinaire le ménisque de séparation des deux liquides ; si on scelle le tube à la lampe et si l'on chauffe progressivement, on voit le ménisque de séparation diminuer de courbure, devenir plan et de moins en moins visible. A ce moment, si l'on renverse brusquement le tube, on obtient un mélange des deux liquides, absolument homogène et sans aucune surface de séparation.

Lorsque, dans un second temps opératoire, on laisse refroidir progressivement le tube, on constate, qu'à une température déterminée, le liquide homogène se trouble d'abord à la partie supérieure, puis dans toute sa masse et, il forme aussitôt une surface de séparation des deux couches liquides. On a appelé température critique de dissolution d'un corps A dans un liquide B la température à laquelle, dans un tube scellé contenant les deux corps A et B, le ménisque de séparation cesse d'exister lorsqu'on le chauffe, ou apparaît lorsqu'on le refroidit.

Au-dessus du point critique de dissolution le système A-B constitue un fluide homogène ; au-dessous de ce point seulement existe une surface de séparation des deux corps en présence.

L'expérience a vérifié que la température critique de dissolution est indépendante, dans une large mesure, des proportions relatives des corps mis en présence.

DÉTERMINATION DE LA TEMPÉRATURE CRITIQUE DE DISSOLUTION.

Dans un petit tube en verre de 5 à 6 millimètres de diamètre, fermé à un bout (une ampoule par exemple), on introduit à l'aide d'une petite pipette effilée (ou par aspiration) une petite quantité du corps A, puis une quantité un peu supérieure (environ le double en volume) d'al-

cool. On scelle le tube au chalumeau, on le fixe à l'aide de fils de platine à un thermomètre sensible, la matière au niveau du réservoir, et on plonge le système dans un bain liquide transparent (acide sulfurique, glycérine, vaseline) dont on élève la température.

A un moment donné, on voit le ménisque devenir plan. A ce moment on note approximativement la température. On enlève le système tube-thermomètre, et, en le retournant rapidement deux ou trois fois dans l'air, on obtient un liquide homogène. On le remet aussitôt dans le bain pour ne pas le laisser refroidir trop brusquement, et, au moment où on lit une température supérieure de 5 à 10 degrés à celle à laquelle on a vu le ménisque devenir plan, on arrête le feu et on laisse progressivement refroidir.

A une certaine température, toujours la même, on voit un trouble se produire dans le liquide homogène et apparaître la séparation des deux couches.

La température lue à ce moment précis, facile à saisir, est prise pour température critique de dissolution.

Crismer a montré que cette température est une constante physique, qui peut servir à l'identification et à l'analyse de certaines substances (graisses, huiles, beurres, essences, etc.), puisque la température critique de dissolution d'un corps donné dans un même liquide est constante. Des modifications dans l'état des corps entraînent immédiatement des variations correspondantes dans le point critique de dissolution. Dans ces conditions nous avons répété ces expériences sur nos huiles.

Nous avons choisi comme solvant l'alcool à 95°, Nous nous sommes assuré de son degré en le pesant à l'aide de l'alcoomètre de Gay Lussac. La vaseline nous servait de liquide transparent. Voici les résultats obtenus :

D'une part :

HUILE D'OLIVE	0	=	+	103°
HUILE D'OLIVE CAMPHRÉE..	9		+	94°

d'autre part :

HUILE D'ŒILLETTE.....	0	=	+	113°
HUILE DE CAMOMILLE.....	9	=	+	102°
HUILE DE CAMOMILLE CAM- PHRÉE.....	9	=	+	99°

OBSERVATIONS. — On peut constater d'un seul coup d'œil l'écart important qui existe entre les diverses températures critiques de ces produits, et en particulier :

1° La grande différence entre celle de l'huile d'œillette et celle de l'huile de camomille: ce qui nous permet, par cette seule constante facile et ne nécessitant pas d'outillage spécial (un thermomètre, une ampoule, un tube à essai), de reconnaître expérimentalement l'huile de camomille de l'huile d'œillette;

2° L'abaissement de 9°, provoquée par le camphre dans l'huile d'olive;

3° La diminution de trois degrés seulement de l'huile de camomille à l'huile de camomille camphrée. Ce qui peut s'expliquer si l'on admet que la macération des fleurs de camomille provoque la dissolution de leurs essences dans l'huile d'œillette. Ces essences doivent avoir forcément une action sur la constante, La différence importante entre les points critiques de l'huile d'œillette et de l'huile de camomille, qui nous a permis de trouver une caractéristique de cette huile, va donc nous empêcher, par le fait même, de donner un moyen de dosage du camphre dans l'huile de camomille camphrée.

Nous verrons plus loin si nous pouvons déduire, du notable écart qu'il y a entre les points critiques de l'huile

d'olive et de l'huile d'olive camphrée, une méthode de dosage du camphre dans l'huile d'olive.

On pourrait reprocher à ce genre de mesures d'être quelque peu soumis à l'appréciation personnelle de chacun et de manquer, de ce fait, d'un peu de précision. Si l'apparition du ménisque n'est en effet ni soudaine, ni rapide, la formation lente de ce ménisque n'est pas un obstacle à la précision, si l'on a soin de refroidir très lentement le milieu transparent. L'erreur d'expérience, dans ce cas, ne peut dépasser un degré.

Nous voyons donc que les indications données par ces mesures méritent d'être prises en considération, et nous aurons l'occasion d'y revenir.

TEMPÉRATURE CRITIQUE DE DISSOLUTION
DANS L'ACIDE ACÉTIQUE.

Ces résultats nous ont incité à rechercher la température critique de dissolution dans l'acide acétique glacial.

L'essai est des plus simples. Il s'effectue en mélangeant intimement à volumes égaux l'huile et l'acide acétique glacial, de poids spécifique 1,0562, à 15,5° C, dans un tube à essai. On chauffe et on agite jusqu'à dissolution complète. On introduit alors un thermomètre dans le liquide, on laisse refroidir doucement et on note la température au moment où un trouble apparaît.

Nous avons obtenu les résultats suivants :

D'une part :

HUILE D'OLIVE.....	111°
HUILE D'OLIVE CAMPHRÉE CODEX	87°

D'autre part :

HUILE D'ŒILLETTE	75°
HUILE DE CAMOMILLE.....	80°
HUILE DE CAMOMILLE CAMPHRÉE	65°

OBSERVATIONS. — La température critique de dissolution dans l'acide acétique de notre échantillon d'huile d'olive Rhône-Poulenc correspond exactement au chiffre donné par Valenta [19]. Nous avons néanmoins répété quelques mesures sur d'autres échantillons, qui nous ont donné les mêmes résultats.

Nous voyons qu'avec l'acide acétique la différence entre nos produits est supérieure à celle qui se produit avec l'alcool à 95°. En outre, l'apparition du trouble est plus facile et plus rapide à saisir que la formation d'un ménisque, et l'essai est d'une technique encore plus simple.

Il importe toutefois de pratiquer la recherche avec de l'acide acétique glacial de poids spécifique rigoureusement égal à 1,0562.

Avec un échantillon d'acide acétique cristallisable de poids spécifique égal à 1,0552, nous avons obtenu :

D'une part :

HUILE D'OLIVE	91°
HUILE D'OLIVE CAMPHRÉE CODEX	63°

D'autre part :

HUILE D'ŒILLETTE.....	65°
HUILE DE CAMOMILLE.....	70°
HUILE DE CAMOMILLE CAMPHRÉE .	55°

On peut constater l'importance du poids spécifique de l'acide acétique et en même temps la diminution considérable causée par la dissolution du camphre.

En ce qui concerne la température critique de l'huile d'olive dans l'acide acétique, les expérimentateurs affirment que cette constante est fonction de la quantité d'acides gras libres et de la nature de l'acide acétique.

Les huiles d'olive examinées étaient rigoureusement neutres au papier de tournesol préalablement plongé dans l'alcool.

Nous verrons plus loin si l'abaissement de la constante se produit régulièrement, selon la concentration de plus en plus élevée en camphre.

DEUXIÈME PARTIE

ESSAIS SUR LES HUILES CAMPHRÉES DE DIVERSES TENEURS
EN CAMPHRE ET SUR L'HUILE D'OLIVE A 10 GRAMMES
DE CAMPHRE ARTIFICIEL POUR 90 GRAMMES D'HUILE.

Par nos précédentes déterminations, nous connaissons maintenant les diverses constantes physiques des huiles du Codex, mais nous ignorons encore dans quelles proportions varient ces constantes selon la concentration en camphre. Nous savons que celui-ci exerce une action; nous en connaissons la nature; il nous reste à en rechercher les modalités.

En un mot, peut-on apprécier le taux en camphre d'une huile par des procédés physiques autres que la méthode polarimétrique? Voici la question que nous essayons de résoudre dans ce chapitre.

Certes, des moyens divers ont déjà été indiqués :

On a essayé de trouver approximativement la teneur en camphre au moyen de la densité de l'huile camphrée. Cette densité augmenterait de 0,00045 pour une teneur de 1% de camphre. Mais il est indispensable alors de connaître parfaitement la densité de l'huile. Ce procédé n'est pas recommandable.

Une ancienne méthode consisté également à chauffer 3 à 5 grammes d'huile camphrée pendant 2 heures à 120° : la perte de poids donne la quantité de camphre.

Il faut tenir compte de l'augmentation de poids de 0,15% que cette opération fait subir à l'huile d'olive.

Pour dépister les succédanés du camphre on a proposé d'entraîner les produits volatils (camphre, essence de térébenthine, huile de camphre, etc...) par un courant d'acide carbonique, traversant l'huile portée à une température convenable. Ces produits sont condensés et pesés ; on en fait l'analyse (examen polarimétrique, indice de réfraction) : (Richardson et Walton [15]).

Mais il est maintenant reconnu que l'examen polarimétrique est le procédé qui donne le meilleur résultat. L'huile camphrée Codex doit donner +10° polarimétriques d'après MM. François et Luce [5] ; + 9° d'après la Société de Pharmacie, à 15°, dans un tube de deux décimètres.

Pour une variation de température de 2°, il y a un écart d'observation de 0°04 à 0°05.

Il est facile de déceler la présence du camphre artificiel, qui n'a pas de pouvoir rotatoire.

Le camphre brut peut être caractérisé directement sur l'huile camphrée par la réaction de Grelot :

Mettre dans un tube à essai 3 cc. d'huile camphrée et laisser tomber une quinzaine de gouttes d'acide azotique : à la zone de contact il se fait un anneau rose dans la couche acide. Agiter, mais sans retourner le tube : l'acide se colore en rose rouge. Avec le camphre pur, aucune coloration.

Il ne faut pas tenir compte de la teinte brune que prend l'huile au bout de quelques heures au contact de l'acide. Dans le cas du camphre brut, c'est la couche acide

seule qui se colore en rose, alors que l'acide reste toujours incolore avec le camphre raffiné. (P. Grelot [7]).

Nous avons voulu savoir si nos constantes pouvaient nous procurer des résultats analogues, et contribuer ainsi à l'expertise des huiles médicinales.

C'est pourquoi nous avons effectué les mêmes recherches que précédemment sur l'huile camphrée à 5 grammes, à 9 grammes et à 11 grammes pour 90 grammes, en insistant bien entendu sur le genre d'expériences qui nous ont préalablement donné le plus de satisfactions.

Puisque nous possédons les chiffres de l'huile officinale à 10 gr. pour 90 gr., il nous sera facile de constater la marche des variations avec l'échelle suivante : 0 gr., 5 gr., 9 gr., 10 gr., 11 gr. de camphre.

Nous avons aussi préparé de l'huile d'olive à 10 gr. pour 90 gr. de camphre artificiel, afin de voir si le camphre artificiel se comportait autrement que le naturel, et nous permettre ainsi de découvrir la falsification de l'huile du Codex.

VISCOSITÉ

Dans nos mesures de la « viscosité spécifique », les différences apportées, encore qu'elles soient légères, étaient tout de même régulières et appréciables.

A l'aide du même appareil, nous avons repris la même méthode, recommencé les mêmes essais sur les huiles camphrées à 5 gr., 9 gr. et 11 gr. pour 90, et sur une solution huileuse de camphre artificiel à 10 gr. pour 90 gr. d'huile d'olive. Tout cela à quatre températures différentes : 20°, 25°, 40° et 50°.

DÉTERMINATIONS FAITES A LA TEMPÉRATURE DE 20°.

HUILE D'OLIVE A 5 GR. POUR 90 GR.

Durée d'écoulement : 9 minutes 3 secondes, soit 543 secondes.

$$\text{d'où } V_{(20^{\circ})} = \frac{543}{55} = 9,87$$

HUILE D'OLIVE CAMPHRÉE A 9 GR. POUR 90 GR.

Durée d'écoulement : 8 minutes 44 secondes, soit 524 secondes,

$$\text{d'où } V_{(20^{\circ})} = \frac{524}{55} = 9,52$$

HUILE D'OLIVE CAMPHRÉE A 11 GR. POUR 90 GR

Durée d'écoulement : 8 minutes 24 secondes, soit 504 secondes,

$$\text{d'où } V_{(20^{\circ})} = \frac{504}{55} = 9,16$$

SOLUTION HUILEUSE DE CAMPHRE ARTIFICIEL
(10 GR. POUR 90 GR. D'HUILE D'OLIVE).

Durée d'écoulement : 8 minutes 56 secondes, soit 536 secondes,

$$\text{d'où } V_{(20^{\circ})} = \frac{536}{55} = 9,74$$

DÉTERMINATIONS FAITES A LA TEMPÉRATURE DE 25°.

HUILE CAMPHRÉE A 5 GR. POUR 90 GR.

Durée d'écoulement : 7 minutes 17 secondes, soit 437 secondes,

$$\text{d'où } V_{(25^{\circ})} = \frac{437}{55} = 7,94$$

HUILE CAMPHRÉE A 9 GR. POUR 90 GR.

Durée d'écoulement : 6 minutes 48 secondes, soit 408 secondes,

$$\text{d'où } V_{(25^{\circ})} = \frac{408}{55} = 7,41$$

HUILE CAMPHRÉE A 11 GR. POUR 90 GR.

Durée d'écoulement : 6 minutes 32 secondes, soit 392 secondes,

$$\text{d'où } V_{(25^{\circ})} = \frac{392}{55} = 7,12$$

SOLUTION HUILEUSE DE CAMPHRE ARTIFICIEL (10 GR. POUR 90 GR.).

Durée d'écoulement : 6 minutes 59 secondes, soit 410 secondes,

$$\text{d'où } V_{(25^{\circ})} = \frac{410}{55} = 7,61$$

DÉTERMINATIONS FAITES A LA TEMPÉRATURE DE 40°.

HUILE D'OLIVE CAMPHRÉE A 5 GR. POUR 90 GR.

Durée d'écoulement : 4 minutes 31 secondes, soit 271 secondes,

$$\text{d'où } V_{(40^{\circ})} = \frac{271}{55} = 4,92$$

HUILE D'OLIVE CAMPHRÉE A 9 GR. POUR 90 GR.

Durée d'écoulement : 4 minutes 16 secondes, soit 256 secondes,

$$\text{d'où } V_{(40^{\circ})} = \frac{256}{55} = 4,65$$

HUILE D'OLIVE CAMPHRÉE A 11 GR. POUR 90 GR.

Durée d'écoulement : 4 minutes 7 secondes, soit 247 secondes,

$$\text{d'où } V_{(40^{\circ})} = \frac{247}{55} = 4,49$$

SOLUTION HUILEUSE DE CAMPHRE ARTIFICIEL
A 10 GR. POUR 90 GR.

Durée d'écoulement : 4 minutes 23 secondes, soit
263 secondes,

$$\text{d'où } V_{(40^{\circ})} = \frac{263}{55} = 4,78$$

DÉTERMINATIONS FAITES A LA TEMPÉRATURE DE 50°.

HUILE D'OLIVE CAMPHRÉE A 5 GR. POUR 90 GR.

Durée d'écoulement : 3 minutes 11 secondes, soit
191 secondes,

$$\text{d'où } V_{(50^{\circ})} = \frac{191}{55} = 3,47$$

HUILE D'OLIVE CAMPHRÉE A 9 GR. POUR 90 GR.

Durée d'écoulement : 2 minutes 59 secondes, soit
179 secondes,

$$\text{d'où } V_{(50^{\circ})} = \frac{179}{55} = 3,25$$

HUILE D'OLIVE CAMPHRÉE A 11 GR. POUR 90 GR.

Durée d'écoulement : 2 minutes 54 secondes, soit
174 secondes,

$$\text{d'où } V_{(50^{\circ})} = \frac{174}{55} = 3,16$$

SOLUTION HUILEUSE DE CAMPHRE ARTIFICIEL
(10 GR. POUR 90 GR.).

Durée d'écoulement : 3 minutes 9 secondes, soit
189 secondes,

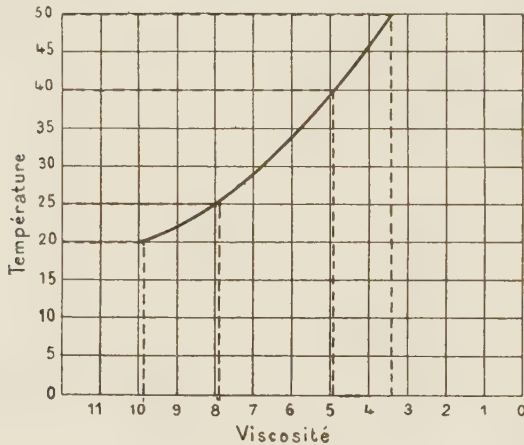
$$\text{d'où } V_{(50^{\circ})} = \frac{189}{55} = 3,43$$

CONCLUSIONS. — Pour plus de clarté, nous avons dressé un tableau synoptique et récapitulatif de toutes les « viscosités spécifiques » des huiles examinées, et tracé la courbe représentative pour chacune d'elles en fonction de la température.

Tableau synoptique des “ VISCOSITÉS SPÉCIFIQUES ”

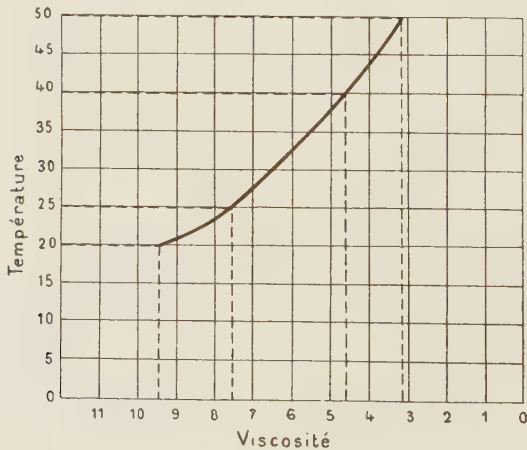
	20°	25°	40°	50°
Huile d'olive	10,30	8,27	5,16	3,79
Huile d'olive camphrée à 5 gr. pour 90 gr.....	9,87	7,94	4,92	3,47
Huile d'olive camphrée à 9 gr. pour 90 gr.....	9,52	7,41	4,65	3,25
Huile d'olive camphrée à 10 gr. pour 90 gr.....	9,34	7,32	4,58	3,20
Huile d'olive camphrée à 11 gr. pour 90 gr.....	9,16	7,12	4,49	3,16
Solution huileuse de camphre artificiel (10 gr. pour 90 gr.)	9,74	7,61	4,78	3,43
Huile d'aillette	9,38	6,56	4,14	2,98
Huile de camomille	8,65	6,11	3,94	2,94
Huile de camomille camphrée.	7,80	5,84	3,65	2,67

Courbe représentant la « viscosité spécifique » de l'huile d'olive camphrée à 5 gr. pour 90 gr. en fonction de la température :

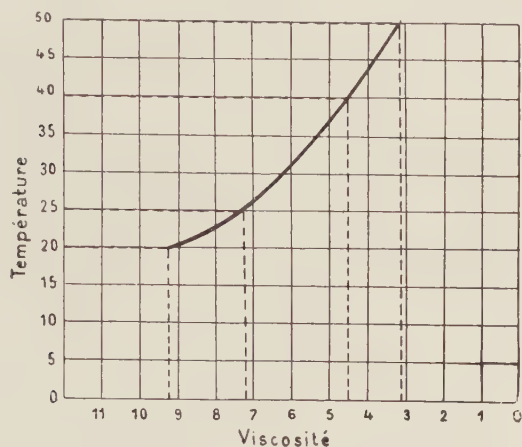


Nous avons interverti les chiffres de la viscosité uniquement pour faciliter la lecture, comme le font généralement les auteurs.

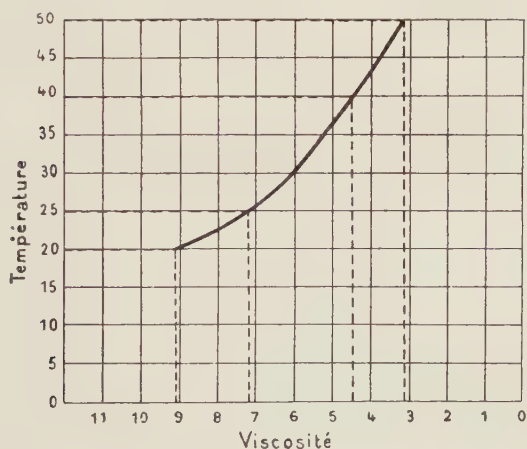
Courbe représentant la « viscosité spécifique » de l'huile d'olive camphrée à 9 gr. pour 90 gr. en fonction de la température :



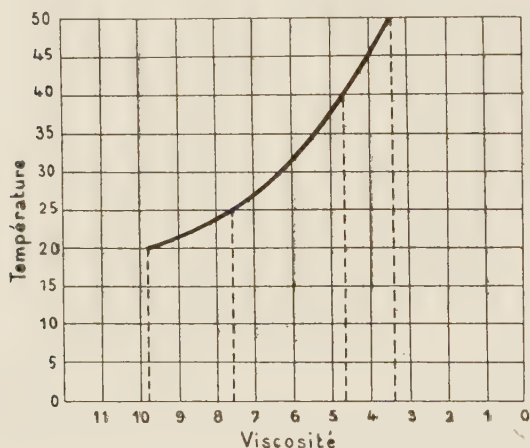
Courbe représentant la « viscosité spécifique » de l'huile d'olive camphrée à 10 gr. pour 90 gr. en fonction de la température :



Courbe représentant la viscosité de l'huile d'olive camphrée à 11 gr. pour 90 gr. :



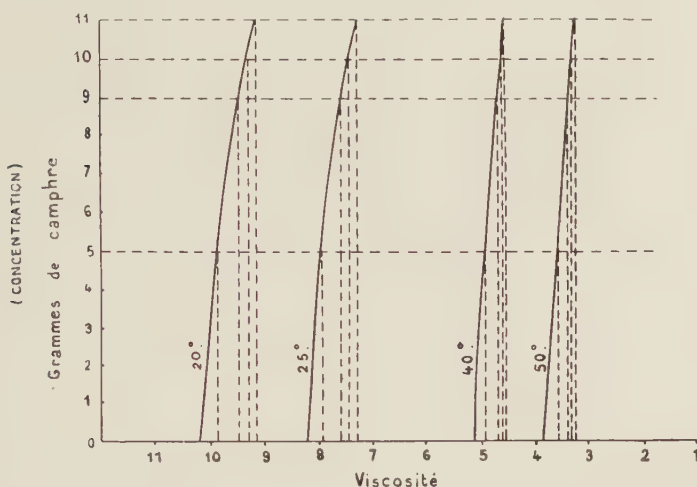
Courbe représentant la viscosité spécifique de la solution huileuse de camphre artificiel (10 gr. pour 90 gr. d'huile d'olive) :



OBSERVATIONS. — Les courbes ci-dessus sont sensiblement parallèles, mais trop rapprochées les unes des autres.

L'influence de la température, toujours considérable, est identique sur l'huile d'olive et les huiles camphrées. Pour illustrer l'effet du camphre sur la viscosité, nous avons également dressé les trois courbes suivantes, représentant chacune une température donnée, soit : 20°, 25°, 50°.

Courbe représentant la viscosité de l'huile d'olive en fonction de la concentration du camphre et de la température :



Nous voyons facilement ici combien les résultats sont rapprochés les uns des autres : à 50°, notre courbe est presque une verticale. Malgré tout à 25°, et encore moins à 20°, nous constatons une légère inflexion.

Nous ne pensons pas qu'il soit possible de tirer de tout ceci une méthode de dosage du camphre. L'action de ce dernier sur la viscosité, bien que réelle, manque de puissance. Toutefois ces essais peuvent donner un moyen de contrôle de la bonne préparation d'une huile camphrée, mais non d'en déduire le taux exact.

Enfin l'huile camphrée artificielle a un degré de viscosité intermédiaire à toutes les températures entre l'huile d'olive pure et les huiles préparées avec le camphre naturel, comme l'indique la courbe de la page précédente.

Une bonne huile d'olive camphrée Codex doit marquer
avec l'appareil d'Engler :

9,34 à 20°

7,32 à 25°

TENSION SUPERFICIELLE OU CAPILLARITÉ

Si nos hypothèses ne se sont pas trouvées confirmées, nous n'avons pas voulu toutefois laisser complètement de côté cette constante, et nous nous sommes fait une obligation de renouveler nos expériences sur les échantillons d'huiles plus ou moins camphrées.

Toujours à l'aide de l'appareil spécial de MM. Tassilly et Chamberland [17], nos mesures ont été faites à la température de 20°. Les dénivellations constatées furent les suivantes :

HUILE D'OLIVE CAMPHRÉE à 5 gr.	$z = 15,98$
HUILE CAMPHRÉE à 9 gr.	$z = 15,85$
HUILE CAMPHRÉE à 10 gr.	$z = 15,80$
HUILE CAMPHRÉE à 11 gr.	$z = 15,70$
SOLUTION HUILEUSE DE CAMPHRE ARTI- FICIEL	$z = 15,10$

Si l'on multiplie ces lectures par le poids spécifique et par le chiffre représentant la constante du capillarimètre selon la formule donnée par les auteurs :

$$A = C\pi z$$

où A représente la constante capillaire,

π représente le poids spécifique,

z représente la dénivellation,

On obtient les chiffres suivants :

HUILE CAMPHRÉE à 5 gr.	A = 3,085
HUILE CAMPHRÉE à 9 gr.	A = 3,055
HUILE CAMPHRÉE à 10 gr.	A = 3,049
HUILE CAMPHRÉE à 11 gr.	A = 3,044
SOLUTION HUILEUSE DE CAMPHRE ARTI- FICIEL.....	A = 3,003

L'huile d'olive nous avait donné précédemment :

$$z = 12,20$$

$$\text{et } A = 3.116.$$

OBSERVATIONS. — A la même température, les résultats de la viscosité et de la capillarité des huiles camphrées sont sensiblement du même ordre, mais les différences sont exprimées par des chiffres si voisins en ce qui concerne la constante capillaire, qu'il est impossible d'en tirer aucune conclusion pratique.

Entre l'huile d'olive pure et l'huile camphrée il y a seulement 0,067 d'écart, ce qui paraît même négligeable si l'on considère que l'on peut lire, grâce au vernier de l'appareil, une dénivellation de un centième de millimètre.

La solution huileuse de camphre artificiel semble avoir ici une action plus accentuée que sur les autres constantes ; mais la différence est si faible qu'elle ne peut constituer même un élément de caractérisation.

III

INDICE DE RÉFRACTION

Il n'y a rien d'étonnant à ce que les résultats obtenus dans la première partie de ce travail ne soient pas très encourageants, car déjà Peadok [14] avait essayé d'appliquer à diverses solutions la relation indiquée par Levens entre le pouvoir rotatoire et la réfraction du camphre, et les résultats qu'il avait obtenus n'avaient pu lui permettre aucune conclusion générale. Néanmoins il n'a pas vérifié le pouvoir réfringent de l'huile camphrée.

Aussi avons-nous tout de même tenté une nouvelle série d'essais sur nos différents produits.

En lumière monochromatique jaune du sodium ($\lambda = 5890$ U A), à la température de 20° , voici les écarts constatés :

HUILE D'OLIVE FINE.....	$n_D = 1,4706$
HUILE D'OLIVE CAMPHRÉE à 5 gr.....	$n_D = 1,4702$
HUILE CAMPHRÉE à 9 gr.	$n_D = 1,4695$
HUILE CAMPHRÉE à 10 gr.....	$n_D = 1,4688$
HUILE CAMPHRÉE à 11 gr.	$n_D = 1,4686$
SOLUTION HUILEUSE DE CAMPHRE	
ARTIFICIEL.....	$n_D = 1,4700$

Une fois de plus, ces chiffres sont trop voisins les uns des autres et dépassent à peine les erreurs d'expériences permises.

Les résultats transcrits ci-dessus s'entendent pour l'huile d'olive de la maison Rhône-Poulenc et les huiles camphrées préparées par nous à partir de cette huile. Quatre échantillons provenant d'autres maisons de droguerie ont été examinés : aucun ne nous a donné le même chiffre. Nous avons déjà étudié les variations du pouvoir réfringent des diverses huiles d'olive : elles sont telles qu'elles ne permettent pas une discrimination de l'huile d'olive camphrée. Bien plus, il paraît impossible de différencier sûrement celle-ci, même en connaissant exactement l'indice de réfraction de l'huile d'olive qui a servi à la préparer.

La quatrième Sous-Commission du Codex [2] recommande, lorsqu'on veut se servir du réfractomètre de Féry, de suivre rigoureusement le mode opératoire indiqué par l'auteur, et d'opérer autant que possible à 15° . S'il arrive que la température ne puisse être maintenue à 15° , il convient de corriger le résultat observé en comptant 0,000365 par degré de température supérieure ou inférieure à 15° : la correction s'ajoute pour les lectures faites au-dessus de 15° , elle se retranche pour les observations faites au-dessous de 15° .

Nous n'avons pas jugé utile de faire ces corrections, qui évidemment ne nous auraient pas conduits à des résultats plus probants.

A l'appui de nos conclusions nous pouvons signaler les résultats publiés récemment par M. Marcille, chef du laboratoire de la Régence de Tunis qui a trouvé à 20° les chiffres suivants : huile d'olive pure + dix pour cent de camphre $n = 1,4696$; huile d'olive pure + vingt pour cent de camphre $n = 1,4697$ [20]. Ici encore les chiffres sont très voisins.

IV

TEMPÉRATURE CRITIQUE DE DISSOLUTION

Nous avons déjà remarqué dans la première partie de ce travail que le camphre diminuait très notablement la température critique de dissolution. Celle de l'huile d'olive passait de 103° à 94° par dissolution de 10 p. 100 de camphre.

Cette influence est-elle constante et uniforme selon la proportion de camphre ajouté? La température baisse-t-elle progressivement d'une façon continue, suivant le taux de plus en plus élevé du camphre?

C'est ce que nous essaierons de rechercher dans ce chapitre.

Par le même procédé, en employant toujours l'alcool à 95° comme solvant et la vaseline comme liquide transparent, nous avons donc fait les essais sur nos huiles précédemment préparées. Ils nous ont donné les chiffres suivants :

HUILE D'OLIVE	9 — 103°
---------------------	----------

HUILE D'OLIVE CAMPHRÉE à 5 gr.	
pour 90 gr.	θ = 98°5
HUILE D'OLIVE CAMPHRÉE à 9 gr.	
pour 90 gr.	θ = 95°
HUILE D'OLIVE CAMPHRÉE à 10 gr.	
pour 90 gr.	θ = 94°
HUILE D'OLIVE CAMPHRÉE à 11 gr.	
pour 90 gr.	θ = 93°
SOLUTION HUILEUSE DE CAMPHRE	
ARTIFICIEL	θ = 102°

OBSERVATIONS ET COURBE. — L'huile d'olive Rhône-Poulenc marque bien 103°, et non 123° comme l'indique Herlant [9], ce qui doit être une faute d'impression.

Quatre échantillons commerciaux pris chez d'autres fournisseurs, tels que les Maisons Darrasse, Adrian, nous ont donné des températures critiques de 103° à 102°.

Les huiles d'olive à température critique de 102° au lieu de 103° ont eu, après dissolution de camphre, des températures critiques inférieures de un degré aux chiffres correspondants ci-dessus.

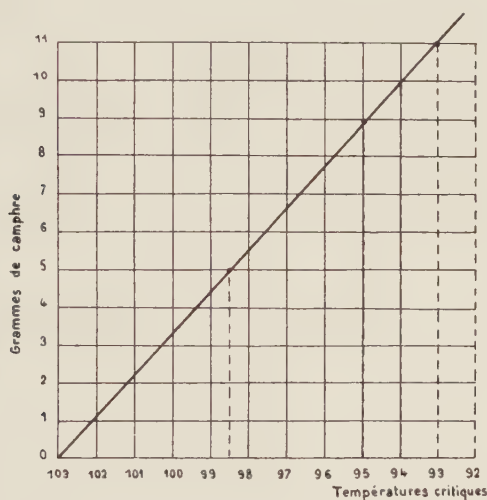
De plus, s'il y a une différence de 9° entre l'huile d'olive et l'huile d'olive camphrée officinale, il n'y a qu'un écart de un degré entre l'huile camphrée à 9 gr. et l'huile camphrée à 10 gr., de un degré également entre l'huile camphrée à 11 gr. et l'huile camphrée à 10 gr. et 4 degrés et demi entre l'huile camphrée à 10 gr. et l'huile camphrée à 5 : ce qui correspond à peu près au nombre de grammes de camphre dissous.

Ainsi donc nous pouvons dire que la température critique de dissolution diminue sensiblement de un degré par gramme de camphre, avec une erreur de un degré sur 10.

Il paraît maintenant possible de vérifier la bonne préparation d'une huile camphrée au moyen de cette constante, et peut-être d'en déduire approximativement la concentration en camphre.

D'autre part, le camphre artificiel ne produit pas une grande modification de la constante de l'huile d'olive. Le camphre artificiel n'a donc pas une influence appréciable sur la température critique de dissolution : on peut essayer de reconnaître ainsi, si l'on veut, la falsification.

Le diagramme donné par cette constante, en fonction de la teneur en camphre, est représenté par une ligne à peu près droite.



Cet essai a l'avantage de ne pas nécessiter d'outillage spécial. Il suffit, nous l'avons vu, d'une ampoule, d'un tube à essai et d'un thermomètre. Il peut donc être pratiqué par tous les pharmaciens praticiens, désireux de vérifier leurs huiles.

Toutefois, pour effectuer nos expériences, il est indispensable de refroidir très lentement, afin de pouvoir saisir la température exacte à laquelle le ménisque se reforme. Pour cela nous avons plongé notre tube à essai dans un second bain de vaseline préalablement chauffée à 100°.

TEMPÉRATURE CRITIQUE DE DISSOLUTION
DANS L'ACIDE ACÉTIQUE

Par la méthode décrite dans la première partie de ce travail, nous obtenons :

HUILE D'OLIVE	111°
HUILE D'OLIVE CAMPHRÉE à 9 gr.	90°
HUILE D'OLIVE CAMPHRÉE à 10 gr.	87°
HUILE D'OLIVE CAMPHRÉE à 11 gr.	85°
SOLUTION HUILEUSE DE CAMPHRE ARTIFICIEL à 10 gr. pour 90 gr.	107°

Ce qui fait un écart, en moyenne, de 2 degrés par gramme.

Cette constante, employée concurremment avec la détermination de la température critique dans l'alcool, peut donner de précieuses indications en ce qui concerne le taux de camphre.

Avec un échantillon d'acide acétique cristallisable de poids spécifique égal à 1,0552 nous obtenons :

HUILE D'OLIVE	91°
HUILE D'OLIVE CAMPHRÉE à 5 gr.	78°
HUILE D'OLIVE CAMPHRÉE à 9 gr.	67°
HUILE D'OLIVE CAMPHRÉE à 10 gr.	63°
HUILE D'OLIVE CAMPHRÉE à 11 gr.	60°

Ce qui fait un écart de plus de 2 degrés et demi par gramme de camphre. Il n'est donc pas douteux que les données fournies par cette constante méritent d'être prises en considération.

Dans la pratique, il sera peut-être préférable de rechercher la température critique de dissolution dans l'alcool à 95°, plus facile à se procurer et à contrôler que l'acide acétique glacial de poids spécifique rigoureusement exact.

CONCLUSION

Si l'étude des diverses constantes physiques des huiles camphrées n'a pas permis la réalisation de toutes nos hypothèses, si nos prévisions n'ont pas toujours été conformes aux faits, il ne faudrait pas conclure cependant que ces recherches furent pratiquées en pure perte et qu'il n'y a aucune idée à dégager de nos observations.

La densité, en effet, nous apporte des résultats réguliers, mais dépourvus de sensibilité.

La mesure de la viscosité peut fournir quelques indications, mais qui sont loin d'offrir assez de netteté et de valeur pour nous permettre d'en tirer des affirmations catégoriques et absolues.

Ni la mesure de la tension superficielle, ni celle de l'indice de réfraction, ne présentent plus de garantie.

Mais la détermination de la température critique de dissolution, dans l'alcool et l'acide acétique, est susceptible de fournir de précieuses indications, sur la pureté et la bonne préparation des huiles simples et camphrées.

C'est ainsi que l'on reconnaît facilement l'huile de camomille (l'essence qu'elle renferme exerçant une action considérable sur la constante) et l'huile camphrée artificielle, précisément parce que le camphre artificiel n'y apporte que des modifications insignifiantes sur la température critique de dissolution.

D'autre part, si la température critique spéciale de l'huile de camomille oppose un obstacle au dosage du camphre dans l'huile de camomille camphrée, les mêmes raisons ne subsistent pas en ce qui concerne l'huile d'olive camphrée : nous avons vu que l'on arrivait à déterminer d'une façon suffisante la teneur en camphre naturel de ce médicament si répandu, à l'aide de cette seule constante.

Il apparaît donc bien à la suite de nos recherches que la détermination de la température critique de dissolution constitue un essai d'exécution facile et d'une grande spécificité. Nous serions récompensé de nos efforts si notre travail pouvait rendre quelque service à nos confrères désireux de contrôler la qualité de ces huiles médicinales.

Vu, bon à imprimer,
Le Président de la Thèse,
E. TASSILLY .

Vu,
Le Doyen de la Faculté,
P. GUÉRIN

Vu et permis d'imprimer,
Le Recteur de l'Académie de Paris,
S. CHARLETY

INDEX BIBLIOGRAPHIQUE

- [1] CHERCHEFFSKY. *Analyse des corps gras et cires*, Baillière, Paris 1903.
- [2] COMMISSION DU CODEX. (4^e). *Journ. Pharm. et Chim.*, 1925, (3) de 76-87 et 243-257.
- [3] CRISMER. La température critique de dissolution. *Bull. Assoc. Belge des Chimistes*, 1895 (9), 71, 143 et 1896 (9), 359 (10), 312, et *Congrès de Liège*, 1905, I, 323.
- [4] ENGLER. *Chem. Zeit.* 1892, 725.
- [5] FRANÇOIS et LUCE. Essai de prép. offic. du camphre, *Journ. Pharm. et Chim.*, 1922 (7) 25, p. 500-508; 26, p. 11-18.
- [6] P. GIRARD. *Mon. Scient.*, 1889, 949.
- [7] GRELOT. Le camphre brut dans les préparations off., *Bull. Sc. Pharm.*, 1924, 31, 369.
- [8] HALPHEN. *Rev. Gén. de Chimie pure et appliquée*, 1901, 160.
- [9] HERLANT. *Bull. Assoc. Belge des Chimistes*, 1896, 48.
- [10] LEFORT. *Union Pharm.*, 1870, 11, 129-132.
- [11] LEWKOWITSCH. Technologie et analyse des huiles, graisses et cires, I, p. 459 à 548. Edition française de Bontoux Dunod, Paris, 1929.
- [12] LHERMITE. *Revue Pharm.*, 1854, p. 855.
- [13] NORMAND LÉONARD et METCALFE SMITH. Dosage du camphre dans les huiles camphrées au moyen du polarimètre, *The Analyst.*, 1900, p. 202.
- [14] PEACOCK. Le pouvoir rotatoire et l'indice de réfraction des solutions de camphre, *Chem. Soc.*, 1915, 107, p. 1547-1567.
- [15] RICHARDSON et WALTON. *Pharmac. Journal*, 1909, p. 3.
- [16] SIGALAS. *Précis de physique*, A. Maloine, 1905, Paris.
- [17] TASSILLY et CHAMBERLAND. Sur un capillarimètre, *C. R. Ac. Sc.*, 137, p. 645, 1903.
- [18] THOMPSON et BALLANTYNE. Sur la révision des constantes employées dans l'analyse des huiles et des graisses. *Journ. Soc. Chem. Ind.*, 1891, 30 et 223.
- [19] VALENTA. *Journ. Soc. Chem. Ind.*, 1884, 643.
- [20] MARCILLE. *Annales des Falsifications et des Fraudes*, octobre 1931, 468.

TABLE DES MATIÈRES

	Page
AVANT-PROPOS	13
INTRODUCTION	15

PREMIÈRE PARTIE

Densité	19
Viscosité.....	23
Tension superficielle ou capillarité	33
Indice de réfraction	39
Température critique de dissolution	43

DEUXIÈME PARTIE

Viscosité.....	55
Tension superficielle ou capillarité	65
Indice de réfraction	69
Température critique de dissolution	71
CONCLUSION.....	77
BIBLIOGRAPHIE	79

